

⑩ 日本国特許庁 (JP)
⑫ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開
昭56—47571

⑤ Int. Cl.³
C 23 F 1/00

識別記号

庁内整理番号
6793—4K

⑬ 公開 昭和56年(1981)4月30日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭ MOの腐蝕液

⑯ 発明者 岡林秀和

東京都港区芝五丁目33番1号日
本電気株式会社内

⑰ 特 願 昭54—124969

⑱ 出 願 昭54(1979)9月28日

⑲ 出 願 人 日本電気株式会社

⑳ 発 明 者 樋口行平

東京都港区芝5丁目33番1号

東京都港区芝五丁目33番1号日

㉑ 代 理 人 弁理士 内原晋

本電気株式会社内

TITLE: Selective molybdenum etching soln. - contains iodic acid and solvent

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE

NIPPON ELECTRIC CO

CODE

NIDE

PRIORITY-DATA: 1979JP-0124969 (September 28, 1979)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO

PUB-DATE

LANGUAGE

PAGES

MAIN-IPC

JP 56047571 A

April 30, 1981

N/A

000

N/A

INT-CL (IPC): C23F 1/00

ABSTRACTED-PUB-NO: JP56047571A

BASIC-ABSTRACT:

Mo etching soln. (I) is used for chemically etching some portions of a thin Mo film (layer) on a Si wafer or other semiconductor to form a desired Mo pattern. It has high etching velocity and properties undesired portions of the Mo film is coated with resist.

(I) comprises 0.1-5wt.% iodic acid and solvent e.g. H₂O, ammonium water, methyl alcohol, ethylene glycol, phenol or other organic solvent.

A Mo layer is etched by this etchant, but a Si, SiO₂, Si₃N₄ and photo-resist coating is not etched. Contamination of moving ions on the etched Mo layer is prevented.

TITLE-TERMS: SELECT MOLYBDENUM ETCH SOLUTION CONTAIN IODIC ACID SOLVENT

DERWENT-CLASS: L03 M14

CPI-CODES: L03-D03C; M14-A;

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—47571

⑬ Int. Cl.³
C 23 F 1/00

識別記号

庁内整理番号
6793—4K

⑭ 公開 昭和56年(1981)4月30日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑮ MOの腐蝕液

⑯ 発明者 岡林秀和

東京都港区芝五丁目33番1号日
本電気株式会社内

⑰ 特 願 昭54—124969

⑱ 出 願 昭54(1979)9月28日

⑲ 出 願 人 日本電気株式会社

⑳ 発 明 者 樋口行平

東京都港区芝五丁目33番1号日
本電気株式会社内

東京都港区芝5丁目33番1号

㉑ 代 理 人 弁理士 内原晋

明 細 書

発明の名称 MOの腐蝕液

特許請求の範囲

炭素を含むことを特徴とするMOの腐蝕液。

発明の詳細な説明

本発明はMOの表面や導層を微細な形状にパターニングするなど所望微細加工用の腐蝕液に関するものである。

現在、最も微細加工技術を駆使している産業の代表格はエレクトロニクス産業であろう。例えば半導体および半導体集積回路等の電極や配線材料あるいは抵抗体として用いる金属あるいは金属間化合物を微細加工する場合、所望写真製法等を用いて、レジストと一般に呼ばれる有機ポリマーを含んだ塗料で必要な部分を覆い、露出させた不必要な部分を腐蝕液に浸して過剰的に除去し、必要な部位、例えば電極や配線にしようとする部分

を残す方法が保られている。

以上のような場合に用いられる腐蝕液に必要な機能としては、

① 加工すべき材料で構成した所望の部位のみを腐蝕しそれ以外の材料で構成された所望外の部位は腐蝕しないこと、

② 必要な部分を覆っているレジストを腐蝕しないこと、

③ 腐蝕速度が大きく、時間がかからないこと、

④ 腐蝕液の取扱いが簡単で、腐蝕処理設備等に費用がかからないこと、

⑤ 所定の微細な寸法に加工でき、切れ具合がよいこと、

⑥ 腐蝕液を用いて加工された金属を電極や配線として有する半導体装置の不安定性の原因となる可動イオン等の汚染がないこと、
等が考えられる。

MOは結晶粒径が小さく、微細加工に適しており、また比抵抗が多結晶シリコンなどに比べて小さく配線の低抵抗化が可能であることから、半導

(1)

(2)

体および半導体集積回路等の製造化、高速化に適した素材であり、現在幅広くその実用化が研究されている。しかしながら、従来前述したような機能をすべて満足する腐蝕液は存在しなかった。

すなわち、従来、当該腐蝕液としては、フェリシアン化カリウム ($K_3[Fe(CN)_6]$) を主成分とするフェリシアン化カリウム-水酸化カリウム混液あるいはフェリシアン化カリウム-シュウ酸アンモニウム混液、あるいは過酸化水素 (H_2O_2) を主成分とする過酸化水素-アンモニア混液等が広く利用されてきた。

フェリシアン化カリウムを主成分とする腐蝕液は、

(1) 腐蝕速度が小さい、

(2) シアン化合物であるために 1ppm 以下の工場排水規制あるいは、0.1 ppm 以下の環境基準を満足する廃液処理設備が必要となり、工業的に当該腐蝕液を用いるには費用がかかり過ぎること、

(3) アルカリ金属のシアン化合物であるために、MOB 集積回路等の不安定性の原因となる可

(3)

化させ、その活性化した気体で Mo を腐蝕加工するという乾式のプラズマエッチングの研究が従来から盛んに行われている。こうしたプラズマエッチングによる加工は、切れ具合もよく、洗浄等の処理も省け、工程も簡単になるという利点を有するが、一方では、均一性が悪いことや、選択比の問題、さらには処理能力が小さいことなど現在まだ多くの改良の余地が残されている。

以上のことから、Mo に対するすぐれた腐蝕液の開発が望まれている。

一般的に言って、Mo は酸化剤に対して不働態膜を作らず、比較的容易に酸化剤で腐蝕することが可能である。従って前述した機能を満足する腐蝕液の開発は適当な酸化剤を選ぶことにあると言ってよい。しかしこの仕事は一見容易に見えて実はかなり困難な仕事である。例えば酸化力の強い硝酸等の酸化剤は、確かに腐蝕速度は大きい、切れ具合は決して良くない。また酸化力の弱いリン酸等の酸化剤は、腐蝕速度が小さい。したがって腐蝕速度を大きくしよとすれば例えば高温

(5)

動イオンの汚染がある、

等々の問題があった。特に(3)に関しては、このような可動イオンとして Na^+ イオンや K^+ イオンが原因となっていることは周知であるにもかかわらず、 K^+ イオンが当該腐蝕液の構成物質の一つである点がまず問題である。また K の純度は、現在 99.99 % が限度であり、その不純物として混入しているものは同じ Ia 族元素である Na や Cs が主なものである。このため Na^+ イオンも腐蝕液中にかなり含有しており、可動イオンの汚染の一因となっている。従って当該腐蝕液を半導体集積回路等に用いられる Mo の腐蝕に使用するのは好ましくない。

また過酸化水素を主成分とする腐蝕液においては Mo を腐蝕させて除去した部分と、Mo を残した部分との側面の凹凸が激しく、また所定の寸法に加工することが困難であるという欠点を有している。

また、一方上記のような腐蝕液による湿式の加工とは別に真空放電により、 CF_4 等の気体を活性

(4)

で使用する等々の工夫をすることになるが、この製造工程にはかなりの手間がかかる。またレジストの密着性が悪くなることがあったりして、適当な腐蝕液であるとは言い難い。

本発明は、前述した課題を満足する、Mo の腐蝕液を提供することを目的とする。

本発明の腐蝕液は、炭素酸を含むことを特徴としたものであり、その含み方すなわち濃度については特定するを要しない。ただ含まれた炭素酸自体を腐蝕し得ない形のものに浸漬させてしまう腐蝕液であってはならない。これらの観点から腐蝕として適当なものの一例を例示すれば、水、アンモニア水溶液、アルコール類の水溶液、その他若干は水と混液を作る有機溶剤類、などが良い成績を示す。

以下本発明の実施の一例を具体的に記載する。

直径 2 インチのシリウエハの表面に厚さが約 1000 Å の SiO_2 膜をつけ、その上に Mo を約 3000 Å の厚さに蒸着した。その Mo 膜表面にレジストを塗布食刻法でパターニングして形成

(6)

した。0.03～1.0重量多の炭素酸水溶液及び水40
対エチルアルコール1の混合溶液に炭素酸結晶を
添加して0.03～1.0重量多の炭素酸のエチルア
ルコール溶液を作り、被試験腐蝕液とした。これ
らの被試験腐蝕液は、8i基板、8iO₂膜およびレ
ジスト等の腐蝕したくない材料を腐蝕せず、前記
6つの必要な機能における①②は完全に満足した。
こうして得た被試験腐蝕液の一例及び従来の代表
的な腐蝕液の中から典型的な組成の腐蝕液につい
てその腐蝕速度を測定したので、その一例を次表
に示す。

組成	フェリシアン化カリウム 2.4重量多 アンモニア水 0.01重量多	過酸化水素 0.1重量多 アンモニア水 0.5重量多	炭素酸 0.1重量多	炭素酸 0.1重量多 (水40:エチルアル コール1)
腐蝕速度 (Å/分)	約300Å/分	約1000Å/分	約1000Å/分	約1000Å/分

第1図は各腐蝕液の一例について浸蝕30℃に
おける腐蝕速度の主成分重量多依存性を示したも
のである。図中に斜線を施して1と示した領域が
本発明による炭素酸を含むものであり、2及び3
はそれぞれ主成分が過酸化水素、フェリシアン化

(7)

浸蝕の最も太い所と最も細く切れた所との差であ
る。CDを10μmとするとN=15である。

上記のようにして、各腐蝕液の切れ具合を評
価すると第4図になる。第4図において15は本
発明による炭素酸系の腐蝕液、16は従来の過
酸化水素系の腐蝕液、17は従来のフェリシアン
化カリウム系の腐蝕液によるMoの切れ具合で
ある。

第4図から、本発明による炭素酸系の腐蝕液の
切れ具合は、フェリシアン化カリウムを主成分
とする腐蝕液程はシャープではないが、過酸化水
素を主成分とする腐蝕液よりは、はるかにシャ
ープに切れることがわかる。これら第4図の結果か
ら、本発明の腐蝕液は前記6つの必要機能中の
⑤を十分に満たしていることが判る。

また、本発明による腐蝕液で加工したMoグー
トMODダイオードを17処通して検討した結果、可
動イオンの量は $10^{11}/\text{cm}^2$ 以下であることが判明
した。したがって実効上可動イオンによる汚染も
考えられないことになり、前記6つの必要機能中

(9)

カリウムによるものである。前表および第1図か
ら、本発明の腐蝕液の腐蝕速度が従来のものに比
して有意差をもって大きいことがわかり、前記6
つの必要な機能中の③を満足することが立証でき
る。

第2図は、炭素酸0.1重量多水溶液の液温と腐
蝕速度の関係を示す。液温を高くすると腐蝕速度
は増加するが、レジストの密着性が悪くなり、切
れ具合が悪くなる傾向がある。100℃以下適温
程度で手頃な腐蝕速度が得られるので、産業的規
模で使用する上で大変好都合である。

第3図は、乗換回路等に於て微細加工が如何に
シャープにされているかの切れ具合の評価法の
一例を説明するための模式的概念図である。第3
図の11はMo配線部、12は8iO₂膜、13は基
板8iである。図において長さ方向、すなわちCD
の長さを10μmにした時の凹凸の数をN個、凹凸
の中を $\Delta x/2(\mu\text{m})$ とすると、Nが小さい程、ま
た Δx が小さい程切れ具合が良く、シャープで
あると言える。第3図の場合但しここで Δx とは

(8)

の⑥を完全に満足していることが立証された。

以上本発明の腐蝕液を用いれば①Mo以外の8i、
8iO₂、8iN₂等は腐蝕しない。②レジストも腐
蝕しない。③また腐蝕液の取り扱いも容易であり、
腐蝕処理設備もMoを処理する重金属の回収装置
のみでよかった。また炭素は単なる食品や家庭
用の常備薬にも広く用いられており、本腐蝕液が
排水中に流入した場合洗浄等によって希薄化され
ることを考えると、100ppm程度以下になり有害
になることはない。④Moの腐蝕速度が大きく、
Mo膜を除去するのに従来よりも短時間で済む。
⑤また、片面サイドエッチ量は膜厚の60～70%
であり、十分微細に加工でき、かつ切れ具合も
十分シャープなものであった。⑥可動イオンによ
る汚染は、 $10^{11}/\text{cm}^2$ 以下であり、汚染は考えら
れない。等の効果が期待できる。

またアンモニアを加えると、第5図にも示した
ように、反応が抑制されるため、腐蝕速度を小さ
くして反応の制御性をよくすることも可能である。

本発明において、炭素酸の濃度は、前記腐蝕液

(10)

に必要な濃度の内、腐蝕速度および切れ具合の良さで上限および下限が決まる。これらの上限及び下限は、灰素酸の溶媒として何を選択するかによってもその腐蝕速度は変化するが、一般的には灰素酸の濃度を0.1重量%〜5重量%程度に過ぶと急激である。また本実施例ではエチルアルコールを用いたが、その他メチルアルコール、プロピルアルコール等の1価アルコール、フェノール、エーテル、エチレングリコール等の多価アルコールおよびそのエーテルでも有効である。

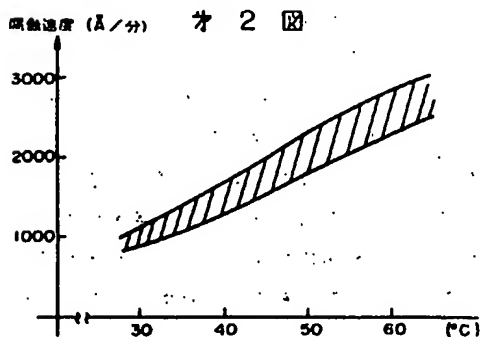
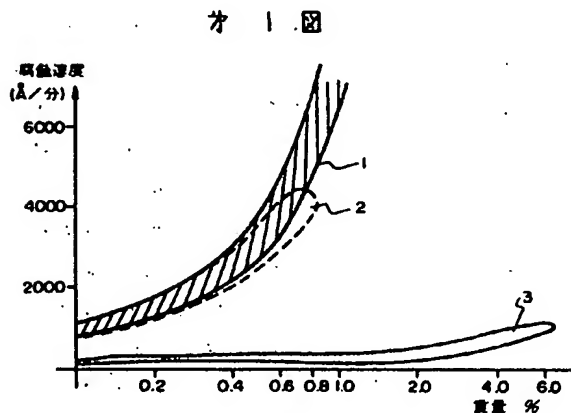
図面の説明

第1図は従来例と本発明の一実施例とについて、Moの腐蝕速度($\text{\AA}/\text{分}$)と主成分薬品の濃度の関係を示す図である。

1. 本発明による灰素酸系の腐蝕液、
2. 従来の過酸化水素系の腐蝕液、
3. 従来のフェリシアン化カリウム系の腐蝕液、

第2図は本発明の一実施例として灰素酸1.0重量%溶液によるMoの腐蝕速度($\text{\AA}/\text{分}$)と温度の関係を示す図である。

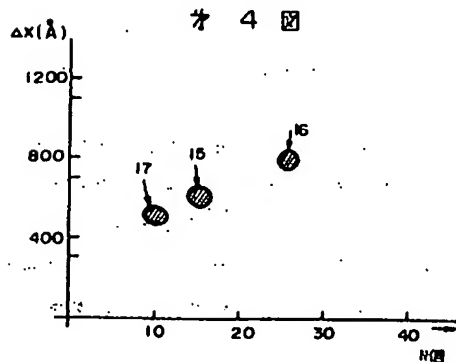
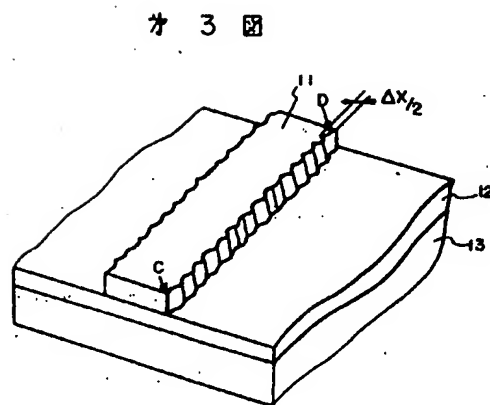
(11)



特開昭56- 47571(47) 示す図である。第3図及び第4図は切れ具合を説明するための図である。11. Mo 12. SiO_2 膜 13. 基板 Si 15. 本発明による灰素酸系の腐蝕液、 16. 従来の過酸化水素系の腐蝕液、 17. 従来のフェリシアン化カリウム系の腐蝕液。第5図はアンモニア0.5%溶液の灰素酸濃度とMoの腐蝕速度の関係を示す図である。

代理人 弁護士 内原 晋

(12)



才 5 図

